

EXHAUST GAS PURIFYING MATERIAL AND METHOD

Patent number: JP4040235  
Publication date: 1992-02-10  
Inventor: MURAMATSU AKIRA; YOSHIDA KIYOHIDE  
Applicant: RIKEN KK  
Classification:  
- international: *B01D39/14; B01J23/22; B01J23/32; B01J23/78; B01J23/89; F01N3/02; B01D39/14; B01J23/16; B01J23/76; B01J23/89; F01N3/02; (IPC1-7): B01D39/14; B01D53/36; B01J23/22; B01J23/32; B01J23/78; B01J23/89; F01N3/02*  
- european:  
Application number: JP19900145764 19900604  
Priority number(s): JP19900145764 19900604

Report a data error here

Abstract of JP4040235

PURPOSE: To efficiently remove the particulate contained in exhaust gas by combustion and to effectively remove even nitrogen oxide at the same time by supporting a catalyst containing a specific element on a honeycomb type filter through a layer composed of minute ceramic particles.

CONSTITUTION: A catalyst is supported on a heat-resistant porous honeycomb type filter having a large number of cells in an exhaust gas passing direction through a ceramic layer. An alkali metal element (a), a least one or more kind of an elements (b) selected from the group consisting of transition elements of the Groups IB, IIB, VA, VIIA, VIIA and VIII of the Periodic Table and Sn and a rare earth element (c) are supported on the aforementioned ceramic layer as catalytic components. As the ceramic layer, a porous one having a large surface area composed of alumina, silica, titania, titania-alumina or titania-silica is used.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-40235

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月10日

B 01 J 23/78  
B 01 D 39/14  
53/361 0 2  
1 0 3B 01 J 23/22  
23/32  
23/89  
F 01 N 3/02

3 0 1

A 8017-4G  
B 7059-4D  
C 8616-4D  
D 8616-4D  
B 8616-4D  
A 8017-4G  
A 8017-4G  
A 8017-4G  
E 7910-3G

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 排ガス浄化材及び排ガス浄化方法

⑮ 特 願 平2-145764

⑯ 出 願 平2(1990)6月4日

⑰ 発 明 者 村 松 暁 埼玉県熊谷市熊谷810番地 株式会社リケン熊谷事業所内  
 ⑱ 発 明 者 吉 田 清 英 埼玉県熊谷市熊谷810番地 株式会社リケン熊谷事業所内  
 ⑲ 出 願 人 株式会社リケン 東京都千代田区九段北1丁目13番5号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 高石 橋馬

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

排ガス浄化材及び排ガス浄化方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 排ガスの流通方向に形成された多数のセルを有する耐熱多孔性ハニカム型フィルタ上に、セラミック層を介して触媒を担持してなる排ガス浄化材において、前記セルの側壁面及び前記セルの側壁内に形成された細孔の内面に、前記セラミック層がゾルーゲル法によって均一に形成されており、前記セラミック層に触媒として、  
 (a)アルカリ金属元素と、(b)周期表のⅠB族、ⅡB族、ⅤA族、ⅥA族、ⅦA族及びⅧ族の遷移元素、及びSnからなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素と、(c)希土類元素とが担持されていることを特徴とする排ガス浄化材。  
 (2) 請求項1に記載の排ガス浄化材において、前記フィルタには、さらにAgが担持されていることを特徴とする排ガス浄化材。

(3) 請求項1又は2に記載の排ガス浄化材を用いて排気ガスを浄化する方法において、前記フィルタに担持させた触媒によって排ガス中のパティキュレートを酸化すると同時に、前記パティキュレートを還元剤として窒素酸化物を還元することを特徴とする排ガス浄化方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は排ガス浄化材及びこの排ガス浄化材を使用して排ガスを浄化する方法に関し、更に詳しくは触媒を担持したフィルタからなる排ガス浄化材、及びその排ガス浄化材を使用してディーゼルエンジン等の排ガスを浄化する方法に関する。

## 〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

近年、ディーゼルエンジンから排出される排ガス中の微粒子状物質(主として固体状炭素微粒子と液体又は固体状の高分子量炭化水素微粒子とからなり、パティキュレートと称される)や、NO<sub>x</sub>、CO等が環境衛生上有害なものとして問題化している。特に、パティキュレートは、平均粒径が0.1

～1μmで大気中に浮遊しやすいため、呼吸により人体内に取り込まれやすく、また最近の臨床試験結果では、発ガン性物質をも含んでいることが確認されている。

パティキュレートの除去方法としては、大別して以下の2つの方法が検討されている。その一つは、耐熱性フィルタを用いて排ガスを濾過することによりパティキュレートを捕捉し、これによる圧力損失が上昇したらバーナ、電気ヒータ等によって、捕捉したパティキュレートを燃焼せしめてフィルタを再生する方法である。用いられる耐熱フィルタとしては、ハニカム型セラミックフィルタ、三次元網目構造を持つフォーム型セラミックフィルタ、スチールウール、ワイヤメッシュ等がある。

他の一つは、フィルタに担持した触媒の作用でパティキュレートを自己燃焼させるとともに、他の有害物質を触媒を用いて酸化あるいは還元する方法である。

前者の場合、パティキュレートの除去効果を高

めれば高めるほど圧力損失の上昇が速く、再生頻度も多くなり、再生に高い信頼性が要求され、しかも経済的にも不利になると考えられる。

これに対して、後者の方法は、ディーゼルエンジンの排気ガスの排出条件（ガス組成及び温度）において触媒活性を保持しうる触媒があれば、はるかに優れた方法と考えられる。しかし、ディーゼルエンジンの排気ガス温度はガソリンエンジンの場合と比較して低く、しかも燃料として軽油を用いるために排ガス中にSO<sub>2</sub>量も多い。このような排ガス条件下で蓄積したパティキュレートを良好に着火燃焼し、しかも二次公害を起こさない再生方法はまだ確立されていない。

例えば、貴金属を添加した触媒を用いた場合、より低温でパティキュレートの燃焼反応が起こりやすく、圧力損失の上昇はゆるやかになる。しかし、同時に排ガス中のSO<sub>2</sub>の酸化も起こり、このため非常に有害なSO<sub>3</sub>や硫酸ミストを生成し、二次公害を生むことになる。

さらに、酸素濃度が2～20%の広範囲に変化す

る排ガス中の窒素酸化物の除去は大変困難であり、大きな課題として残されている。

一方、上記各種のタイプの耐熱フィルタの中で、ハニカムフィルタは、特開昭58-185919号に開示されているように、多数の貫通孔（セル）の両端のうちの一方が交互にプラグで閉塞された構造を有し、互いに隣り合うセルの側壁には、排ガスが通過できる数十μm～数百μm（平均数十μm）の細孔が分散している。このような構造のハニカムフィルタは、パティキュレート捕集率が他の型のフィルタよりも高い。しかし、触媒を担持し得るセル壁の表面積が小さく、そのため十分な触媒作用が得られないという問題があった。

この問題を解消するために、特開昭61-129016号において改良されたハニカム型フィルタが提示されている。そのハニカム型フィルタは、セル側壁の入口側の表面に多孔性で表面積の大きいアルミナのコーティング層を形成することによって表面積を大きくしたものである。ところが、アルミナのコーティング層はセル側壁の表面に形成して

いるため、セル空間から側壁内の細孔を経由して出口側のセルへガスが流入する際に、ガスの流入を阻害するようになり、通気抵抗（圧力損失）が増大して早期に使用不能となる。従って、捕集したパティキュレートの燃焼、除去によるフィルタの再生を頻繁に行わなければならない。また、排ガスの浄化のための触媒を担持する表面積も十分には大きくなり、排ガス浄化を目的とした触媒担持用フィルタとして、十分に満足できるには到っていない。

また、特開平2-63551号において、フィルタ基材にアルミニウム、シリコンのアルコキシドから合成されたSiO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCeO<sub>2</sub>とアルミナから構成された被覆層を形成することが開示されている。それによって耐熱性に優れ、かつ密な被覆層が得られるとされているが、セラミック粉末と水との混合物からなるスラリーを基材上に被覆しているため、基材内部の細孔に均一に塗布するのは困難である。従って、やはり圧力損失が高くなると考えられる。

従って本発明の目的は、ディーゼルエンジン等の排出する比較的低温であって酸素濃度変化の大きい排ガス中に含まれるパティキュレートを効率的に燃焼除去し、同時に窒素酸化物をも効果的に除去できる排ガス浄化材及び排ガス浄化方法を提供することである。

また本発明の他の目的は、触媒の担持面積が大きく、しかもパティキュレートを捕集する機能が強く、かつ圧力損失の低い排ガス浄化材を提供することである。

#### 〔課題を解決するための手段〕

上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、パティキュレート、酸素及び窒素酸化物との触媒の反応を詳細に検討した結果、周期表のアルカリ金属元素と、遷移金属及びSnの中から選んだ特定の元素と、希土類金属の中の特定の元素とを同時に含有する触媒を、微細なセラミック粒子からなる層を介してハニカム型フィルタに担持させることによって、排ガスの浄化を効率的に行うことができることを発見し、本発明を完成させた。

料としては、多孔性で耐熱性、特に耐熱衝撃特性の高いものを用いる。しかも必要なパティキュレート捕集性能を保有しつつ、圧力損失が許容範囲内であることが必要である。そのようなフィルタ形成材料としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、シリカーアルミナ、アルミナージルコニア、アルミナーチタニア、シリカーチタニア、シリカジルコニア、チタニアジルコニア、ムライト、コージュライト等のセラミックスが挙げられる。

フィルタの形状と大きさは、目的に応じて種々変更することができるが、一般に円筒形に形成され、その直径は30～400mm、長さは50～300mmとするのが好ましい。

排ガスの流通方向に形成された多数のセル壁には、排ガスが通過できる微小な細孔が多数形成されている。さらに、セルの側壁面及び側壁内の細孔の内面には、セラミック層が、後述するゾルゲル法によって高い分散度で均一に形成されている。セラミック層としては、アルミナ、シリカ、

すなわち本発明の排ガス浄化材は、排ガスの流通方向に形成された多数のセルを有する耐熱多孔性ハニカム型フィルタ上に、セラミック層を介して触媒を担持しているものであって、前記セルの側壁面及び前記セルの側壁内に形成された細孔の内面に、前記セラミック層がゾルゲル法によって均一に形成されており、前記セラミック層に触媒として、(a)アルカリ金属元素と、(b)周期表のI B族、II B族、V A族、VI A族、VII A族及びVIII族の遷移元素、及びSnからなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素と、(c)希土類元素とが担持されていることを特徴とする。

また本発明の排ガス浄化方法は、前記排ガス浄化材を用い、フィルタに担持させた前記触媒によって排ガス中のパティキュレートを酸化すると同時に、前記パティキュレートを還元剤として窒素酸化物を還元することを特徴とする。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のハニカム型フィルタは、高温の排ガスを濾過するものであるため、そのフィルタ形成材

チタニア、チタニア-アルミナ、チタニア-シリカ等の多孔質で表面積の大きいものを用いる。従って、触媒の担持面積が大きくなっていて、効果的な触媒作用が得られる。

触媒としては、(a)アルカリ金属元素(Li、Na、K、Cs等)と、(b)周期表のI B族、II B族、V A族(V、Nb、Ta)、VI A族(Cr、Mo、W)、VII A族(Mn、Tc、Re)及びVIII族の遷移元素、及びSnからなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素と、(c)希土類元素(Ce、La、Nd、Sm等)とを用いる。

フィルタ内で排ガス中のパティキュレートが上記触媒元素及び酸素と共存することによって着火温度が下がり、300℃以下で燃焼(酸化)される。また、それと同時に、パティキュレートが還元剤として作用して窒素酸化物を還元し、排ガスが効果的に浄化される。すなわち、上記元素を触媒として用いれば、排ガス中の酸素によってパティキュレートがおおむね300℃以下で活性化されて窒素酸化物と反応するので、窒素酸化物は $N_2$ に還元され、同時に、パティキュレートは $CO_2$ に酸化さ

れる。従っておおむね300℃以下での排ガスの浄化が常時可能となる。

なお、I B族元素としてはCuが好ましいが、さらにAgを添加すればパティキュレートがより低温で着火、燃焼するようになる。

セラミック層を形成するためのゾルーゲル法には、以下に詳述するように2通りある。第一の方法は、セラミック層を形成する金属元素の有機塩（例えばアルコキシド）を含む溶液をフィルタにコーティングし、水蒸気等との接触により加水分解してゾル化し、さらにゲル化を行ってセラミックスの膜を生成させた後、乾燥、焼成し、最後に触媒活性種の担持を行う方法である。例えば、前記セラミック層としてアルミナ ( $Al_2O_3$ ) を用い、これに触媒活性種を担持させる場合、まずAlのアルコキシド（例えば、 $Al(O\text{-}iso\ C_3H_7)_3$ ）のアルコール溶液に、 $CH_3COOH$ 、 $HNO_3$ 、 $HCl$ 等の酸を加えたコーティング液を調製する。このコーティング液にフィルタを浸漬し、引き上げた後、水蒸気あるいは水と反応させてゾル化、さらにゲル化を

行う。次いで、フィルタを乾燥、焼成すれば、フィルタのセル側壁面と側壁内の細孔内面にアルミナの膜が均一に形成される。次に、触媒活性種の炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、塩化物などの水溶液を含浸して、再び乾燥、焼成し、触媒の担持を行う。

第二の方法は、セラミック層と触媒活性種をフィルタに同時にコーティングする方法である。例えば、まずAlアルコキシドのアルコール溶液に $CH_3COOH$ 、 $HNO_3$ 、 $HCl$ 等の酸と、さらに触媒活性金属種の塩の水溶液とを加えて、コーティング液を調製する。次いで、そのコーティング液にフィルタを浸漬した後、水蒸気あるいは水と反応させて加水分解によるゾル化、さらにゲル化を行う。その後、フィルタを乾燥、焼成し、触媒を担持したアルミナからなるコーティング層を形成する。触媒活性金属種の塩としては、水に溶解するものであれば、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、塩化物など、どのような種類のものでも用いることができるが、触媒特性に従って選択するのがよい。

また、アルコキシドのアルコール溶液中に触媒金属の塩を均一に分散させることを目的に、エチレングリコール等の分散剤を添加するのが好ましい。

第一、第二の方法ともに、酸はゲル化の際の加水分解反応の触媒として添加するものである。しかし、酸の代わりにアルカリを添加しても、加水分解反応を促進することができる。

なお、以上においてセラミック層としてアルミナを例に説明したが、それ以外のセラミックスの場合でも、同様にゾルーゲル法によりコーティングすることができる。例えば、触媒活性種をチタニア ( $TiO_2$ ) に担持させる場合は、Tiのアルコキシド（例えば、 $Ti(O\text{-}iso\ C_3H_7)_3$ ）を用い、上述のアルミナの場合と同様の方法で行う。その他の多孔質セラミック層、例えば $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $ZrO_2$ 、複合セラミック層 $Al_2O_3\text{-}SiO_2$ 、 $SiO_2\text{-}ZrO_2$ 、 $Al_2O_3\text{-}TiO_2$ 、 $SiO_2\text{-}TiO_2$ 等を用いるときも同様である。

フィルタ内にコーティング液を均一に行き渡らせるために、フィルタの一端から吸引しながら、他端からコーティング液を供給するのが好ましい。

そのための装置の一例を第1図に示す。

第1図に示す装置は減圧容器14を有し、減圧容器14の天蓋を貫通して円筒状のフィルタホルダ13が取り付けられ、その上端にはコーティング液供給用のガイド16が接続されている。フィルタホルダ13は、処理するフィルタのサイズに応じたものを使用できるよう、交換可能にしてある。フィルタホルダ13内にはシールリング15を介してフィルタ11が固定される。

減圧容器14内を、吸引口14aに接続した減圧ポンプ（図示せず）で減圧しながらガイド16からコーティング液12をフィルタ11に供給する。コーティング液12は、セル側壁の表面から多数の細孔を有するセル側壁内を通す。コーティング液の通過後も充分吸引して、セル側壁内での高分散を確認する。余剰のコーティング液はフィルタ内を通して減圧容器14の底部に貯えられる。この処理が終了したら、減圧容器14の最下部に設けられたドレンコック14bを開いて、その上に貯えられている余剰のコーティング液12を取り出し、次の使用に

供する。

最後に、フィルタ11をフィルタホルダ13から取り外し、乾燥、焼成する。

乾燥前に、フィルタ内に残ったゾル、ゲルを含む余剰のコーティング液の排出とコーティング層の均一化及び高分散化を促進させるために、フィルタ内を減圧あるいは加圧するか、あるいは遠心分離法等を併用するのが好ましい。

ゾルーゲル法によれば、フィルタ内のセル側壁面と側壁内の細孔内面に、触媒を極めて均一に担持させることが可能である。またゾルーゲル法により形成したセラミック層は大きな表面積を有するので、フィルタ内の触媒濃度を高くすることができるのと同時に、触媒担持による圧力損失を小さくすることができる。従って、触媒活性が高まり、排ガス浄化能が向上する。

#### 〔実施例〕

本発明を以下の具体的実施例により、さらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

Ceを2.5 %担持させた。

最後に、フィルタを150℃以下で乾燥し、700℃で3時間焼成して、排ガス浄化材を完成した(実施例1)。(以後このような排ガス浄化材をK/Cu/Ce/TiO<sub>2</sub>のように表記する。)

#### 実施例 2～4

実施例1と同じフィルタに、同様にしてチタニア膜を10%コートした後、CsNO<sub>3</sub>水溶液を含浸してCsを2.5%、CuCl<sub>2</sub>水溶液を含浸してCuを10%、LaCl<sub>3</sub>水溶液を含浸してLaを2.5%担持させた。

(Cs/Cu/La/TiO<sub>2</sub>: 実施例2)

同様にして、チタニア膜を10%コートしたフィルタに、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液を含浸してNaを2.5%、NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>水溶液を含浸してVを10%、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液を含浸してCeを2.5%担持させた。

(Na/V/Ce/TiO<sub>2</sub>: 実施例3)

同様にして、チタニア膜を10%コートしたフィルタに、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液を含浸してKを2.5%、MnCl<sub>2</sub>水溶液を含浸してMnを10%、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液を含浸してCeを2.5%担持させた。

フィルタとして、市販のディーゼル排ガス用コージュライト製ハニカムフィルタを用いた。フィルタは容積2.0ℓの円筒形で、セル壁の厚さ2mm、個々のセルの断面の大きさは2mm×2mm、気孔率86%、かさ密度0.37g/cm<sup>3</sup>であった。

第1図に示す触媒担持装置を用い、フィルタの一端を吸引ポンプで減圧しながら、他端から、Ti(0-iso C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>のアルコール溶液にHClを添加したコーティング液をフィルタ内に供給した。所定の量を供給した後、コーティング液を水蒸気と反応させて、加水分解によってゾル化、さらにゲル化を行った。

次いで、フィルタを120℃で5時間乾燥した後、700℃で2時間焼成した。それによって、フィルタのセル側壁とセル側壁の細孔内面に、均一にかつ高分散化したチタニア膜を、フィルタ重量に対して10% (重量%、以下同様) コートした。

このフィルタにK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液を含浸して、チタニアに対してKを2.5%担持させた。さらにCuCl<sub>2</sub>水溶液とCe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液を含浸して、Cuを10%、

(K/Mn/Ce/TiO<sub>2</sub>: 実施例4)

#### 実施例 5

実施例1と同じフィルタに、Al(0-iso C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>のアルコール溶液を用いて、同様のゾルーゲル法によって、アルミナ膜をフィルタ重量に対して10%コートした。

このフィルタに実施例1と同様の各種水溶液を含浸して、K、Cu及びCeを担持させた排ガス浄化材を製造した。

(K/Cu/Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (K:2.5%, Cu:10%, Ce:2.5%))

: 実施例5)

#### 実施例 6～8

実施例5と同様にして、フィルタにアルミナ膜を10%コートした後、実施例2～4の各々と同様の各種水溶液の含浸を行って、以下に示す排ガス浄化材を製造した。

(Cs/Cu/La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cs:2.5%, Cu:10%, La:2.5%))

: 実施例6)

(Na/V/Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Na:2.5%, V:10%, Ce:2.5%))

: 実施例7)

(K/Mn/Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (K:2.5%、Mn:10%、Ce:2.5%)

: 実施例 8)

**実施例 9、10**

実施例 1 及び実施例 2 で得られた排ガス浄化材の各々に、さらに AgNO<sub>3</sub> 水溶液を含浸して Ag を 0.5 % 担持させた。

(K/Cu/Ce/Ag/TiO<sub>2</sub> : 実施例 9)(Cs/Cu/La/Ag/TiO<sub>2</sub> : 実施例 10)

実施例 1 ~ 10 の排ガス浄化材の各々を、排気量 510 cc、単気筒エンジンの排気通路に装着し、パティキュレート着火温度とそのときの NO<sub>x</sub> 除去率 (NO<sub>x</sub> の N<sub>2</sub> への転化率) を測定した。エンジンは回転数 1500 rpm、負荷 90% で運転し、このとき排ガス中の酸素濃度は 5 %、NO<sub>x</sub> 濃度は約 480 ppm であった。

測定結果を第 1 表に示す。本発明の浄化材を用いると、微粒子の着火温度は 330℃ 以下となり、また 20% 以上の NO<sub>x</sub> の除去率が得られた。

**比較例 1**

比較のために、触媒担持なしのコージェライト

第 1 表

例	No	着火温度 (℃)	NO <sub>x</sub> 除去率 (%)
実 施 例	1	290	30
	2	270	20
	3	300	20
	4	320	25
	5	300	32
	6	280	22
	7	310	22
	8	325	28
	9	270	35
	10	265	30
比較例	1	600	—

**〔発明の効果〕**

以上説明したように、本発明の排ガス浄化材と排ガス浄化方法を用いれば、排ガス中のパティキュレートと窒素酸化物との双方が効果的に除去され、ディーゼルエンジン等の比較的低温の排ガス

製ハニカムフィルタについて、実施例と同じ条件でパティキュレートの着火温度と NO<sub>x</sub> 除去率を測定した。その結果を同じく第 1 表に示す。NO<sub>x</sub> の除去は全く認められなかった。

であっても効果的に浄化される。

また、ゾルーゲル法によって形成したセラミック層は大きな表面積を有するので、フィルタ内の触媒濃度を高くすることができるとともに、触媒担持による圧力損失を小さくすることができる。従って、触媒活性が高まり、排ガス浄化能が向上する。

**4. 図面の簡単な説明**

第 1 図はフィルタ内にコーティング液を供給するための装置を示す断面図である。

出 願 人 株 式 会 社 リ ケ ン  
代 理 人 弁 理 士 高 石 橋 馬

第1図

